ÜBER EINIGE DISAZOFARBSTOFFE AUS PHENOL UND KRESOLEN.

VON

ERNST ICHENHÄUSER.

1905

ÜBER EINIGE DISAZOFARBSTOFFE AUS PHENOL UND KRESOLEN.

Von der

Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines Doktors
der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Ernst Ichenhäuser

Diplom-Ingenieur.

Referent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Dezember 1905.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

FÜRTH i. B.
Lions Buchdruckerei.

Vorliegende Untersuchung wurde im chemisch-technischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule in München ausgeführt.

Es sei mir gestattet Herrn Professor Dr. G. Schultz, auf dessen Veranlassung diese Arbeit entstand, auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Seinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit.

Einleitung.

Trotz der ausserordentlichen Bedeutung, welche eine grosse Anzahl Disazofarbstoffe der Benzidinreihe, infolge der Eigenschaft, Baumwolle direkt zu färben, erlangt hat, sind ihre einfachsten Repräsentanten, nämlich die aus diazotiertem Benzidin und den einfachsten Phenolen erhaltenen, kaum hergestellt, wenigstens finden sich in der ganzen grossen Litteratur über sie nur spärliche Angaben.

Nur der aus Tetrazodiphenyl und Phenol erhaltene wurde von H. Schmidt und G. Schultz[1]) dargestellt und später von R. Meyer und J. Schäfer[2]), sowie von ersterem und J. Maier[3]) gelegentlich ihrer Arbeiten über ätherifizierte Farbstoffe näher beschrieben und analysiert.

Um nun diese einfachsten Disazofarbstoffe näher zu studieren, wurden auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. G. Schultz die Azokörper aus Benzidin und Tolidin einerseits und Phenol resp. den drei Kresolen andererseits in grösserem Masstabe dargestellt. Derartige Farbstoffe sind, ab-

[1]) Liebigs Annalen **207** (1881), S. 334.
[2]) Berliner Berichte **27** (1894), S. 3360.
[3]) „ „ **36** (1903), S. 2973.

gesehen von geringem Färbevermögen, wegen ihrer Alkaliunbeständigkeit koloristisch von wenig Wert; es wurde daher versucht, durch Herstellung der Äther und darauffolgende Sulfurierung wertvollere Farben zu erhalten. Im Anschluss hieran, insbesondere weil die Sulfuration nicht im angenommenen Sinne verlief, wurde auch der umgekehrte Weg betreten, nämlich es wurden Benzidin und sulfurierte Phenole zu Azofarbstoffen zusammengelegt und diese benzyliert.

Experimenteller Teil.

Zur Herstellung der als Ausgangsmaterialien verwendeten Azokörper wurde allgemein nach folgender Methode verfahren. Gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{array} + 2\,NaNO_2 + 4\,HCl = \begin{array}{l} C_6H_4N{=}NCl \\ | \\ C_6H_4N{=}NCl \end{array} + 2\,NaCl + 2\,H_2O$$

wurden 18 g Benzidin ($^1/_{10}$ Molekül) in 30 g Wasser und 50 g konz. Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 durch Erhitzen zur Lösung gebracht, heiss filtriert und einer Mischung von 100 g Eis und 100 g Wasser zugesetzt. Das Gemenge wurde von Anfang an durch einen Witt'schen Rührer stark bewegt und unter Aussenkühlung auf 0° gebracht. Dabei schied sich das Benzidinchlorhydrat in äusserst feiner Verteilung ab und konnte glatt durch Einlaufenlassen einer eiskalten Lösung von 15 g Natriumnitrit in 150 ccm Wasser diazotiert werden. Das Ende der Reaktion wurde durch Jodkaliumstärkepapier in bekannter Weise festgestellt, und die Temperatur während der Dauer des Vorganges durch Eintragen von Eisstücken zwischen 0 und + 5° reguliert. Das so erhaltene Tetrazodiphenyl wurde nun nach dem Filtrieren in feinem Strahle in eine Lösung einlaufen lassen, die ebenfalls durch einen Rührer gut bewegt und auf niederer Temperatur (ca. 15°)

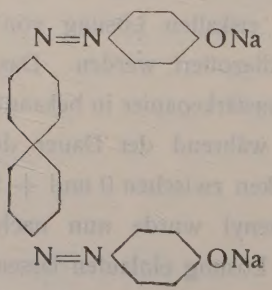
gehalten wurde. Sie enthielt in wechselnder Konzentration nach dem Schema:

$$\begin{matrix} C_6H_4N{=}NCl \\ | \\ C_4H_4N{=}NCl \end{matrix} + 2\,C_6H_5ONa + 2\,NaOH = \begin{matrix} C_6H_4N{=}NC_6H_4ONa \\ | \\ C_6H_4N{=}NC_6H_4ONa \end{matrix} + 2\,H_2O + 2\,NaCl$$

$^2/_{10}$ Mol des Phenols (19,6 g Phenol, 21,6 g Kresol), $^2/_{10}$ Mol Ätznatron (8 g), ferner die zur Neutralisation der Salzsäure nötige Menge Natron + 10% Überschuss (24 g).

Es wurde dann längere Zeit unter häufigem Rühren stehen gelassen und schliesslich zur Vollendung der Reaktion sowie zur Zerstörung etwa noch vorhandener Diazoniumverbindungen langsam (innerhalb mehrer Stunden) auf dem Wasserbad erwärmt. Nach entsprechender Regelung der Konzentration fiel dann das Produkt beim Erkalten krystallinisch aus. Es wurde abgenutscht, auf Ton gepresst und im Dampfschrank getrocknet. Die Mutterlaugen ergaben durch Eintragen von Kochsalz noch bedeutende Mengen eines minderwertigeren, flockigen Produkts. Umkrystallisieren aus Wasser war wegen der hydrolytischen Spaltung, welche diese Körper darin erleiden, nicht gut möglich; doch sind die in Wasser unlöslichen freien Phenole leicht rein zu erhalten.

Benzidindisazophenol.



Das Natriumsalz dieser Verbindung stellt ein braunrotes, krystallinisches Pulver dar, welches in Wasser auf Zusatz von wenig Ätzalkali mit tiefroter Farbe löslich ist; beim Verdünnen dieser Lösung tritt eine schmutzig braune Fällung ein und durch Ansäuern, selbst mit Essigsäure, entsteht ein schwarzer Niederschlag. Derselbe ist in allen bekannten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Alkalien nicht oder äusserst schwer löslich. Meyer und Schäfer konstatieren in der schon erwähnten Arbeit[1]) eine wesentliche Löslichkeit des freien Phenols in Eisessig, doch habe ich das Gegenteil beobachtet. Zur Reindarstellung wurde deshalb derart verfahren, dass die alkalische Lösung mit verdünnter Essigsäure gefällt, der Niederschlag abfiltriert und in reiner Natronlauge durch längeres Digerieren wieder aufgenommen wurde. Nach wiederholtem Ausfällen mit verdünnter Säure wurde der Niederschlag auf Ton gepresst, mehrmals mit Wasser ausgekocht und schliesslich mit Alkohol und Äther behandelt, bis endlich kein mineralischer Rückstand nach dem Veraschen hinterblieb. Ein derartiges Produkt wurde analysiert:

0,2014 g Substanz gaben 0,5376 g CO_2 und 0,0850 g H_2O

	Gef.	Ber. f. $C_{24}H_{18}N_4O_2$
C	72,78%	73,09%
H	4,72%	4,57%

Aus dem so erhaltenen reinen Benzidindisazophenol gelang die Reindarstellung von krystallisiertem Natriumphenolat dadurch, dass 20 g desselben feinst gepulvert in absolutem Alkohol aufgeschlämmt und mit nicht ganz der nötigen Menge Ätznatron (7,5 g statt der nötigen 8 g), versetzt wurden, so dass nach dem Erwärmen noch freies schwarzes Phenol vorhanden war. Es wurde heiss filtriert und die beim Erkalten dann ausfallenden Krystalle noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert.

[1]) Berichte **27**, S. 3360.

I 0,2142 g Substanz ergaben 0,0708 g Na_2SO_4
Na: Gef. 10,71% Ber. 10,51%

II 0,1936 g Substanz ergaben 24,5 ccm N von 20° und 718 mm
N: Gef. 12,8% Ber. f. $C_{24}H_{16}O_2N_4Na_2$ 12,58%

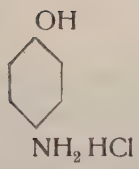
Mit den Salzen der meisten Metalle liefert das Benzidindisazophenolnatrium missfarbene Niederschläge; mit Chlorammonium entsteht eine Fällung von freiem Phenol. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit rotvioletter Farbe, beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser bildet sich ein schwarzgrüner Niederschlag.

Reduktion.

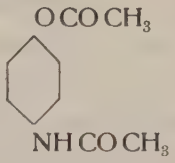
5 g reinstes Benzidindisazophenolnatrium wurden in wenig Wasser aufgenommen, zum Sieden erhitzt und mit der aus Zinnchlorür und Salzsäure hergestellten Witt'schen Reduktionsflüssigkeit[1]) versetzt. Nach längerem Kochen trat völlige Entfärbung ein, und nach dem Erkalten schieden sich Krystalle ab, die durch Glaswolle filtriert und mit starker Salzsäure nachgewaschen wurden. Sie erwiesen sich als Benzidinchlorhydrat, erkannt an der Unlöslichkeit des Sulfates, sowie am Schmelzpunkt (122°) des daraus mit Ammoniak isolierten und aus Alkohol umkrystallisierten Benzidins.

Im Filtrat wurde zunächst das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die vorher verdünnte Lösung abgeschieden, das Zinnsulfid abfiltriert und das Filtrat hievon unter weiterem Durchleiten von Schwefelwasserstoff stark eingedampft. Nach längerem Evakuieren über Schwefelsäure schieden sich graue Krystalle ab, die abgesaugt und durch die folgende Operation als

[1]) Berichte **21**, S. 3471.

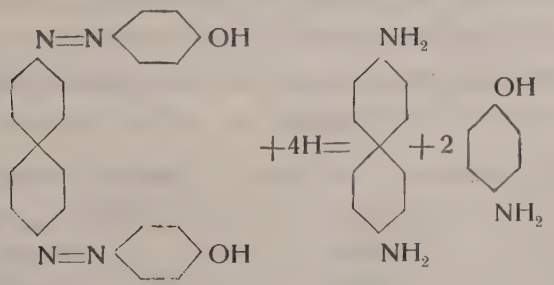
Paramidophenolchlorhydrat 

erkannt wurden. Sie wurden nämlich mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt und alsdann die Lösung nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Es schieden sich weisse, fettglänzende Blättchen aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser den für das zu erwartende

Diacetylparamidophenol 

richtigen Schmelzpunkt von 150° ergaben.

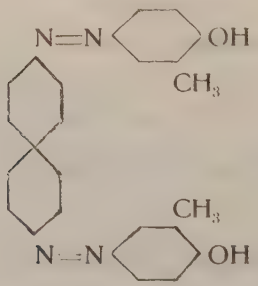
Das bei der Reduktion erhaltene Paramidophenol beweist, dass die Anlagerung der zweiten Komponente, ganz nach der Regel, in Parastellung zur Hydroxylgruppe stattfindet, wie die Formulierung zeigt:



Benzidindisazokresole.

Die Benzidindisazokresole wurden ganz auf die gleiche Weise wie der aus Phenol erhaltene Farbkörper dargestellt. Die zur Anwendung gelangten Kresole waren Handelsprodukte, von denen die Ortho- und Paraverbindung absolut rein waren und die richtigen Siedepunkte von 188° resp. 199° zeigten; das Metakresol dagegen war ca. 90%ig und wurde der Destillation unterworfen, wobei eine bei 201° übergehende Hauptfraktion resultierte, die dann zur Kombination verwendet wurde.

Benzidindisazoorthokresol.



Das Natriumphenolat stellt ein krystallinisches, rotbraunes Pulver dar, das in Wasser auf Zusatz von Natronlauge sehr leicht löslich ist; durch viel Wasser tritt hydrolytische Spaltung ein. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, in Benzol nur spurenweise. Das freie Phenol, genau wie das Benzidindisazophenol erhalten, ergab bei der Analyse:

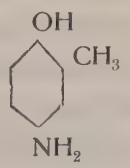
0,2871 g Substanz — 0,7766 g CO_2 und 0,1333 g H_2O

	Gef.	Ber. f. $C_{26}H_{22}N_4O_2$
C . . .	73,78%	73,93%
H . . .	5,16%	5,21%

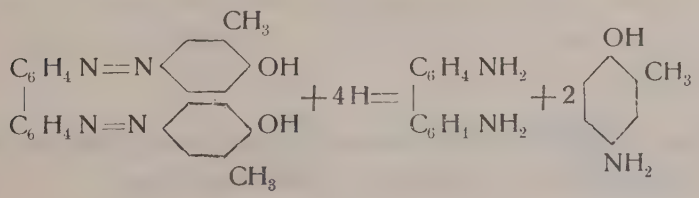
Reduktion.

10 g des Azokörpers wurden mit wenig Wasser zum Sieden erhitzt und dann mit stark salzsaurer Zinnchlorürlösung versetzt; nach etwa $^1/_2$ stündigem Kochen war die Lösung annähernd farblos und wurde dann abgekühlt und stehengelassen. Nach dem Filtrieren des auskrystallisierten Benzidinchlorhydrates wurde die Lösung stark verdünnt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Zinn befreit. Das Filtrat vom Schwefelzinn wurde nun stark eingeengt und hierauf mit Natriumkarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt; es schieden sich schwarze Flocken aus, die rasch filtriert und im Vakuumexsiccator getrocknet wurden. Dieselben wurden in absolutem Äther gelöst und alsdann in die in Eis befindliche Lösung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Dadurch resultierten schneeweisse Nadeln, die mit Äther nachgewaschen wurden. Die wässrige Lösung derselben gab mit Eisenchlorid keine Färbung. Mit Natriumbikarbonat konnte aus dem Chlorhydrat die Base in reiner Form in Freiheit gesetzt werden und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt (172°) des zu erwartenden

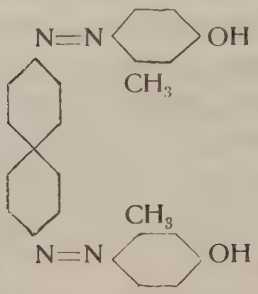
4-Aminoorthokresols



Daher vollzieht sich auch in diesem Falle die Kombination in der Parastelle des Phenolhydroxyls



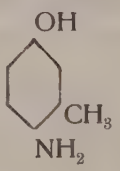
Benzidindisazometakresol.



stellt als Natriumverbindung ein braunes, krystallinisches Pulver dar, das in Wasser viel schwerer löslich ist als die Orthoverbindung und durch zuviel Natronlauge leicht ausgesalzen wird. Auf Zusatz von Säuren tritt auch hier schwarze Fällung ein, die nach der oben beschriebenen Reinigung ein schwarzblaues Pulver ergibt. Die Stickstoffbestimmung zeigte gut stimmende Zahlen:

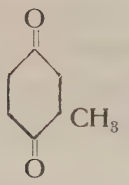
0,2343g Substanz lieferten 27,3 ccm N von 20° und 723 mm
N. . . . . Gef. 13,3% Ber. 13,27%.

Die Reduktion nach Witt, in derselben Weise ausgeführt wie beim Orthoprodukt, führte zu einem Amidometakresol vom Schmelzpunkt von 151°, nachdem es mehrfach aus Benzol umkrystallisiert war. Dies entspricht dem zu erwartenden

4-Aminokresol 

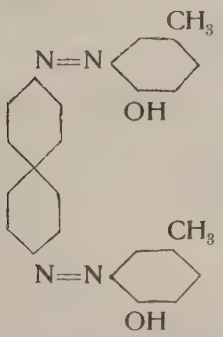
dessen Konstitution noch dadurch erwiesen wurde, dass es bei der Oxydation mit Chromsäure in eiskalter Lösung

Toluchinon



lieferte, das am Schmelzpunkt (67°) identifiziert wurde.

Benzidindisazoparakresol.

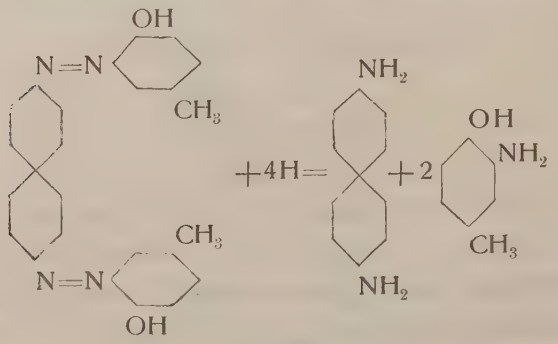


Bei der Kombination von Tetrazodiphenyl mit Parakresol in ätzalkalischer Lösung wurde eine braune, in Wasser und Natronlauge auch in der Hitze unlösliche Verbindung erhalten, während die Lauge fast völlig farblos blieb. Dieselbe wurde abgenutscht und durch Einleiten von Wasserdampf gereinigt. Sie stellt das freie Benzidindisazoparakresol dar, das sich in alkoholischer Natronlauge mit tiefroter Farbe löst; daraus konnte durch Einleiten von Kohlensäure das freie Phenol als eine in Wasser und Alkohol unlösliche, orangegelbe Substanz erhalten werden. Nach zweimaligem Wiederauflösen und Fällen ergab die Analyse dem vermuteten Benzidindisazokresol entsprechende Zahlen:

0,1703 g Substanz — 0,4596 g CO_2 und 0,0843 g H_2O

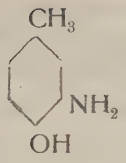
	Gef.	Ber. f. $C_{26}H_{22}N_4O_2$
C . .	73,60%	73,93%
H . .	5,50%	5,21%

Auch hier wurde die Reduktion nach Witt in grösserem Masstabe vorgenommen. Sie musste nach den gemachten Annahmen, d. h. wenn der unlösliche Körper wirklich Benzidindisazoparakresol war, folgendermassen vor sich gehen.



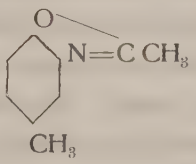
20 g Substanz wurden in fein verriebenem Zustand mit Zinnchlorür gekocht, was wegen der Unlöslichkeit längere Zeit beanspruchte und Ersatz der verdampfenden Salzsäure nötig machte. Nach ca. 3 Stunden war Lösung eingetreten, und konnte nach dem Erkalten das auskrystallisierte salzsaure Benzidin abfiltriert werden. Im Filtrat wurde das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und die tiefgrüne Lösung unter weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff konzentriert und hierauf mit Soda versetzt. Es schieden sich graue Blättchen ab, die im Vakuum getrocknet und alsdann in wasserfreiem Äther gelöst wurden. Durch Einleiten von Salzsäuregas unter Kühlung wurde das Chlorhydrat in Form weisser Nadeln erhalten, aus denen die Base mittelst Natriumbikarbonat in Freiheit gesetzt wurde. Nach raschem Umkrystallisieren aus Äther zeigte sie den Schmelzpunkt (135 °) des vermuteten

2-Amino-p-kresols



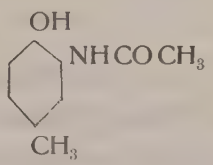
Zur weiteren Charakterisierung des letzteren wurde das Chlorhydrat mit entwässertem Natriumacetat und der 5 fachen Menge Acetanhydrid längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Es resultierte kein festes Produkt, dagegen nach mehrfachem Fraktionieren eine bei ca. 210° übergehende Flüssigkeit, welche wohl die beim Acetylieren von Orthoamidophenolen auftretende Anhydrobase, also

Äthenylamido-p-kresol



darstellt. Dieselbe lieferte auch bei längerem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, worin sie ebenso wie in Alkohol löslich war, Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt des

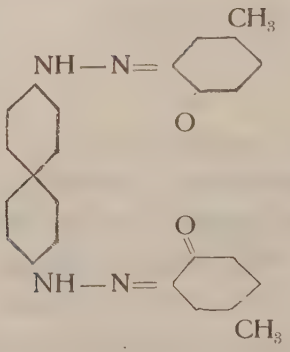
Acetyl-2-amido-p-kresol



zu 159° ergaben.

Die eben ausgeführte Reduktion beweist, dass die Kombination von Tetrazodiphenyl mit p-Kresol in der Orthostellung zum Hydoxyl stattfindet und der oben angegebenen Formel entspricht, wenn nicht als Orthooxyazoverbindung chinoïde

Formel anzunehmen ist[1]), für die auch die Unlöslichkeit in Alkali spricht.



Das Verhalten der drei isomeren Benzidindisazokresole ist, besonders was die Löslichkeit anbetrifft, ganz analog dem der drei Anilinazokresole, das von Noelting und Kohn[2]) näher studiert wurde. Sie erhielten selbst in stark alkalischer Lösung gleichfalls, freies Anilinazoparakresol, das im Gegensatz zu den beiden Isomeren in Alkali auch unlöslich ist.

Mit konz. Schwefelsäure zeigen die verschiedenen Azoverbindungen folgende Farbenreaktionen:

Benzidin + Phenol	o Kresol	m Kresol	p Kresol
konz. H_2SO_4 rotviolette	violette	rotviolette	schwarzblaue Lösung
Verd. mit H_2O schwarzgrüner	schwarzer	blauschwarzer	schwarzbrauner Niederschlag

Zur pflanzlichen Faser zeigen sie ziemliche Verwandtschaft und fixieren sich darauf ohne Beize im Salzbade. Die Färbungen sind, wie vorauszusehen, ziemlich schwach und variieren zwischen Gelb und Orangegelb. Mit Alkali, Seife u. s. w. tritt sofort Umschlag zu Rot ein, welcher bei längerem Auswaschen der ursprünglichen Farbe wieder Platz macht.

[1]) s. darüber Zincke und Bindewald Berichte **17**, S. 3032, Goldschmidt Berichte **38**, S. 1098, do. **24**, S. 2300.

[2]) Berichte **17**, S. 365.

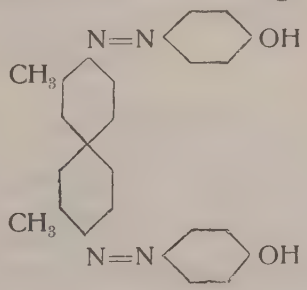
Farbstoffe aus Tolidin.

Die Säureunechtheit der oben beschriebenen Benzidinfarbstoffe gab Anlass zur Herstellung solcher aus Tolidin, das ja im allgemeinen echtere Farben liefert. So z. B. ist das Kongo gegen Essigsäure ziemlich empfindlich, während hingegen Benzopurpurin 4 B (Tetrazoditolyl + 2 Naphthionsäure) davon weit weniger beeinflusst wird.

Tolidin, fein krystallinisch abgeschieden, diazotiert sich wohl ebenso leicht wie Benzidin, dagegen kombiniert es sich viel langsamer, was sich auch bei den folgenden Versuchen zeigte.

21 g Tolidin wurden in 300 ccm Wasser und 50 g konz. Salzsäure durch Erwärmen gelöst, die Lösung langsam auf 30° abgekühlt und dann auf 0° sehr rasch dadurch gebracht, dass man sie in weitere 100 ccm Wasser einlaufen liess, welche in einer Kältemischung standen und durch eine Turbine gerührt wurden. Zwischen 0° und 4° wurde dann eine Lösung von 15 g Natriumnitrit in 150 g Wasser zufliesen gelassen. Das so erhaltene Tetrazoditolyl kombiniert sich mit Phenolen in ätzalkalischer Lösung glatt, nur ist zur Vollendung dieses Vorganges Stehenlassen von ungefähr einer Woche und häufiges Rühren unerlässlich. Dann lässt man das Ganze noch einen Tag bei ca. 40° stehen und kocht am darauffolgenden auf. Die Tolidindisazophenole sind viel schwerer löslich als die betreffenden Benzidinverbindungen und fallen krystallinisch aus der Mutterlauge aus.

Tolidindisazophenol.



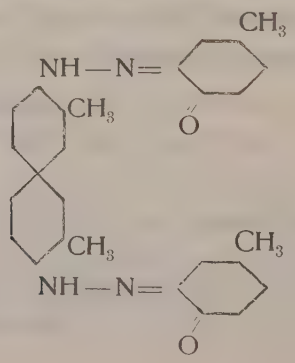
Die Natriumverbindung bildet ein rotbraunes, krystallinisches Pulver, welches mit Wasser dissociiert, doch leicht bei Zusatz von Natronlauge mit tiefroter Farbe löslich ist. Salzsäure bewirkt darin eine grüne Fällung des freien Phenols. In konz. Schwefelsäure löst sich letzteres mit blauvioletter Farbe, wird aber auf Wasserzusatz als schwarzer Niederschlag gefällt.

Die Analyse des freien Phenols, das ganz anolog dem Benzidindisazophenol rein erhalten wurde, ergab:

0,1834 g Substanz lieferten 0,4964 g CO_2 und 0,0867 g H_2O

	Gef.	Ber. f. $C_{26}H_{22}O_2N_4$
C	73,83 %	73,93 %
H	5,25 %	5,29 %

Tolidindisazokresole verhalten sich ganz anolog den Benzidinverbindungen. Das mit Orthokresol erhaltene ist am leichtesten in Wasser (auf Alkalizusatz) löslich, dann folgt das mit m-Kresol dargestellte, während Tolidindisazoparakresol in ätzalkalischer Lösung als freies Phenol ausfällt, doch in Natriumalkoholat mit karminroter Farbe löslich ist; beim Ansäuern tritt eine braune Fällung ein. In konz. Schwefelsäure löst sich das Tolidindisazoparakresol, dem also wahrscheinlich untenstehende Formel zuzuschreiben ist, mit violetter Farbe, durch Verdünnen wird ein schmutziggelber Niederschlag erhalten.



Die Tolidindisazophenole ziehen auf Baumwolle mässig, haben etwas stärkere Färbekraft als die Benzidindisazophenole, sind aber ebenfalls seifenunecht.

Äthylierung der Benzidindisazophenole.

Das Äthylieren geschah wegen der Flüchtigkeit des verwendeten Bromäthyls niemals am Rückflusskühler, sondern stets unter Druck bei Anwendung von Ätzalkali zur Bindung des frei werdenden Bromwasserstoffs (Magnesia und Kalk bewährten sich nicht). Auf diese Weise wird bei genügend langer Einwirkung eine vollständige Äthylierung der Farbstoffe erreicht; bei zu kurzer Zeitdauer entsteht viel Monoäther. Nach verschiedenen Vorversuchen erwies sich folgende Methode als zweckmässig:

12 g Farbstoff,
5 g Bromäthyl,
5 g Natronlauge (34 %ig)

und 100 g Wasser + Alkohol (1:2) wurden in einer Selterswasserflasche mit Patentverschluss ungefähr 12 Stunden auf Wasserbadtemperatur gehalten und während dieser Zeit häufig an der Maschine durchgeschüttelt, wobei die anfangs tiefrote Lösung allmählich in eine hellgelbe Paste übergeht. Nach dem Erkalten wird letztere abgenutscht und mehrmals mit alkoholischem Natron extrahiert. Aus den Laugen konnte durch Einleiten von Kohlensäure der Monoäther ausgefällt werden, während der Rückstand das rohe, vollständig äthylierte Produkt darstellt.

Benzidindisazophenolmonoäthyläther

$$\begin{array}{l} C_6H_4-N{=}N-C_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ C_6H_4-N{=}N-C_6H_3OH \end{array}$$

bildet in alkoholischer Natronlauge lösliche Blättchen, die durch

Wasserzusatz ebenso wie der nicht äthylierte Körper hydroylsiert werden.

Benzidindisazophenoldiäthyläther,

$$\begin{array}{l} C_6H_4-N{=}N-C_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ C_6H_4-N{=}N-C_6H_4OC_2H_5 \end{array}$$

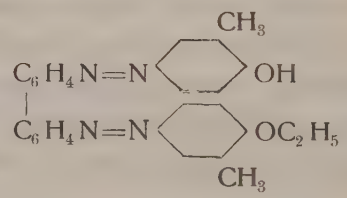
das Hauptprodukt der Äthylierung des Benzidindisazophenols, stellt rotgelbe Nadeln dar, die sich gegen Wasser, Alkohol und Natronlauge vollkommen indifferent verhalten. Das Umkrystallisieren machte Schwierigkeiten, doch gelang es, nach ungefähr 8maligem Krystallisieren aus Toluol ein Produkt zu erhalten, dessen Analyse gut stimmende Zahlen ergab:

0,2163g Substanz lieferten 0,5895g CO_2 und 0,1107g H_2O

	Gef.	Ber. f. $C_{28}H_{26}O_2N_4$
C . . .	74,34%	74,66%
H . . .	5,69%	5,80%

Benzidindisazoorthokresol lieferte gleichfalls ein in alkoholischer Natronlauge lösliches Monoäthylierungsprodukt, das beim Erkalten daraus krystallisiert oder auch durch Kohlensäure daraus gefällt wird.

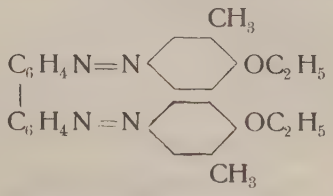
Benzidindisazoorthokresolmonoäthyläther



Der weitaus grösste Teil des Einwirkungsprodukts von Bromäthyl auf Benzidindisazokresol war aber in alkoholischem Natron und den meisten Lösungsmitteln, wie z. B. Benzol, Ligroin, Chloroform, Eisessig und Aceton unlöslich. Nur in Anilin löste es sich nach längerem Erhitzen und fiel beim Erkalten als schwarz-

braune Krystallmasse aus, die nun in Toluol ziemlich leicht löslich war. Auf diese Weise konnte ein Körper rein erhalten werden, der sich frei von Anilin erwies und den unveränderten

Benzidindisazoortho-kresoldiäthyläther

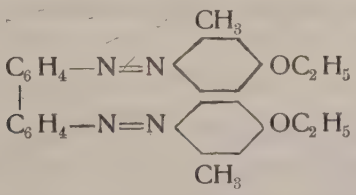


darstellt, wie die Analyse zeigt:

I 0,1736g Substanz gab 0,4768g CO_2 und 0,1012g H_2O
II 0,1784g „ „ 19,2 ccm N (22°, 720 mm)
III 0,1783g „ „ 18,5 ccm N (18°, 721 mm)

	Gef.			Ber. f. $C_{30}H_{30}N_4O_2$
	I	II	III	
C . . .	74,9%	—	—	. . . 75,3%
H . . .	6,48%	—	—	. . . 6,28%
N . . .	—	11,4%	11,3%	. . . 11,7%

Benzidindisazometakresoldiäthyläther



stellt gelbrote, krystallinische Nadeln dar; aus Toluol umkrystallisiert, kann er analysenrein erhalten werden:

0,2023 g Substanz ergaben 16,7 ccm N (19°, 724 mm)

	Gef.	Ber. f. $C_{30}H_{30}N_4O_2$
N . . .	11,5%	. . . . . 11,7%

Beide Kresoläther schmelzen unscharf unter Zersetzung (über 200°).

Benzylierung der Benzidindisazokresole.

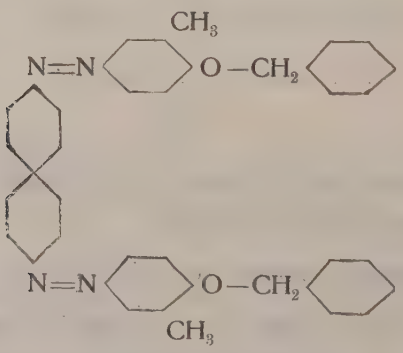
Besser charakterisiert als die Äthyläther sind die Benzyläther. Die Benzylierung geht auch viel rascher und glatter vor sich als die Äthylierung. Es wurde dabei stets am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gearbeitet. Nach verschiedenen ermittelnden Vorversuchen wurde folgende Vorschrift ausgearbeitet:

32g Farbstoff,

20g Natronlauge (30%ig),

28g Benzylchlorid wurden in 10 Volumen ca. 60%igen Alkohols gelöst und 4—6 Stunden am Rückflusskühler unter häufigem Umschütteln zum lebhaften Sieden erhitzt, bis die dunkelrote Lösung breiige Konsistenz angenommen hat und stark zu stossen beginnt. Man nutscht noch heiss ab, kocht mehrmals mit Wasser aus (zur Befreiung von Kochsalz), hierauf mit alkoholischem Natron (zur Entfernung des Monoäthers) und leitet dann einen Dampfstrom durch, um den hartnäckig anhaftenden Äthylbenzyläther zu entfernen, der sich durch seinen aromatischen Geruch bemerklich macht.

Benzidindisazoorthokresoldibenzyläther,



auf eben beschriebene Weise erhalten, stellt eine rotbraune, nicht krystallisierte Masse dar, die in allen Lösungsmitteln ziemlich

schwer löslich ist, mehr in Nitrobenzol und leicht in einer, hochsiedende Homologe (140°—170°) des Benzols enthaltenden, Solventnaphta; Alkalien sind wie verdünnte Säuren ohne Einwirkung, konz. Schwefelsäure löst das Produkt mit violetter Farbe, die beim Verdünnen einer schmutzigbraunen Fällung Platz macht.

Um die tatsächlich vorgegangene Benzylierung nachzuweisen, wurde das rohe Produkt der Oxydation unterworfen.

5 g desselben wurden mit 20 g Kaliumbichromat und 30 g konz. Schwefelsäure, die aber mit 50 g Wasser verdünnt waren, am Rückflusskühler solange zum lebhaften Sieden erhitzt, bis die Lösung eine rein grüne Farbe angenommen hatte, was mehrere Tage beanspruchte. Dann wurde durch die vorher verdünnte Lösung Wasserdampf getrieben und das Destillat nach Zusatz von wenig Soda stark eingeengt. Beim Ansäuern fielen weisse Flocken aus, die den eigentümlichen Geruch der Benzoësäure und nach zweimaligem Umkrystallisieren auch deren Schmelzpunkt (121 °) hatten.

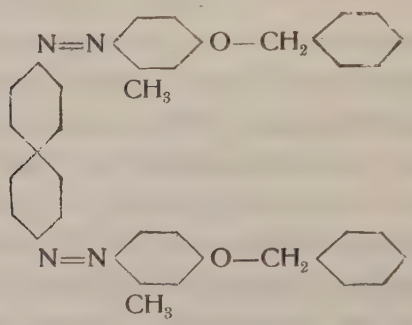
Ein Kontrollversuch, angestellt mit dem nicht benzylierten Körper unter sonst den gleichen Umständen, ergab, dass bei der Oxydation des letzteren keine Benzoësäure entsteht.

Die Reindarstellung von krystallisiertem Benzidindisazoorthokresoldibenzyläther gelang nach vielen Versuchen durch Behandeln mit Solventnaphta; darin sind die Nebenprodukte viel leichter löslich (in der Kälte wenigstens), weshalb man zuerst dreimal fraktioniert krystallisiert und unter Verwendung des schwerst löslichen Teils noch 2—3 mal umkrystallisiert. Nach Entfernung der Naphta durch Auskochen mit Alkohol, zeigte das Präparat den konstanten Schmelzpunkt von 243 ° (unkorr.); es stellt prachtvolle, feurig gelbrote Blättchen dar. Die Verbrennung derselben ergab:

0,2066 g Substanz — 0,6042 g CO_2 0,1145 g H_2O

	Gef.	Ber. f. $C_{40}H_{40}N_4O_2$
C . . .	79,67 %	79,73 %
H . . .	6,11 %	5,65 %

Benzidindisazometakresoldibenzyläther,



ganz auf die gleiche Weise erhalten und krystallisiert, stellt schön bordeauxrote Blättchen vom Schmelzpunkt 183° (unkorr.) dar. Sie sind ebenfalls unlöslich in den meisten Flüssigkeiten, ausser hochsiedenden Kohlenwasserstoffen und gegen Reagentien völlig indifferent. In konz. Schwefelsäure löst sich der Benzyläther mit rotvioletter Farbe, die beim Verdünnen einer rotgelben Fällung weicht.

Die Analyse ergab:

I. 0,1822 g Substanz 0,5353 g CO_2, 0,0967 g H_2O
II. 0,1676 „ „ 0,4926 „ CO_2, 0,0863 „ H_2O

	Gef.		Ber. f. $C_{40}H_{40}N_4O_2$
	I	II	
C . . .	80,12 % . .	80,15 % . . .	79,73 %
H . . .	5,90 % . .	5,74 % . . .	5,65 %

Sulfurierungsversuche mit den Benzidindisazokresolbenzyläthern.

Durch die Einführung von Benzylgruppen hatten die Benzidinazokresole ihre Löslichkeit und damit auch die Fähigkeit, sich auf die Faser zu fixieren, vollständig verloren. Es wurde nun versucht durch Einführung von Sulfogruppen die Farbstoffe löslich und zum Färben geeignet zu machen. Die folgenden Versuche zeigen, dass dieses nicht gelang, weil die Benzylgruppe bei der Sulfurierung in Form von Benzaldehyd abgespalten wurde.

1) Versuche mit Benzidin < o Kresolbenzyläther / o Kresolbenzyläther

10 g dieser Verbindung wurden in 50 g rauchende Schwefelsäure (mit 25 % Anhydridgehalt) portionenweise und unter guter Kühlung eingetragen, allmählich auf Zimmertemperatur gebracht und so zwei Tage unter Chlorcalicumverschluss stehen gelassen. Nach dieser Zeit machte sich ein starker Bittermandelgeruch bemerklich. Um die Bildung von Benzaldehyd nachzuweisen wurde nach Einfliessenlassen der tiefvioletten, schwerflüssigen Masse in Salzwasser Wasserdampf durchgetrieben. Das Destillat wurde ausgeäthert, und der Äther verdampft, wobei ca. 1 g Benzaldehyd erhalten wurde, der an der Krystallisationsfähigkeit mit Bisulfit sowie an der Bildung von Benzylidenanilin (Schmelzpunkt 45 °) nachgewiesen wurde. Den angewandten 10 g Benzyläther entsprechen 1,7 g Benzaldehyd (resp. Sulfobenzoësäure). Eine Sulfosäure des Farbstoffes war nicht entstanden. Auch bei Anwendung von gewöhnlicher Schwefelsäure konnte keine solche erhalten werden.

2) mit Benzidin < m Kresolbenzyläther / m Kresolbenzyläther

Mit der dreifachen Menge rauchender Schwefelsäure wurde gleichfalls Benzaldehyd und Benzoësäure erhalten. Auch bei diesem Farbstoff entstand mit gewöhnlicher Schwefelsäure ebenso wie mit Monohydrat keine Sulfosäure.

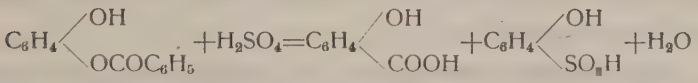
Somit ist es nach den angewandten Methoden nicht möglich, Sulfogruppen einzuführen; daher wurde versucht, dieses durch Kombination von sulfurierten Phenolen mit Tetrazodiphenyl und darauffolgendes Benzylieren zu erreichen. Als Sulfosäuren wurden die drei Isomeren des gewöhnlichen Phenols verwendet, die auf folgende Weise erhalten wurden:

50 g Phenol wurden in 50 g konz. Schwefelsäure eingetragen, eine Viertelstunde am Wasserbade erwärmt und dann stehen gelassen; am folgenden Tage begannen Krystalle aus der öligen Flüssigkeit anzuschiessen und nach 3 Tagen war das Ganze erstarrt. Es wurde in Wasser gelöst, mit Bleikarbonat in die leicht löslichen Bleisalze der o- und p-Phenolsulfosäure verwandelt und so vom Bleisulfat getrennt. Die Bleisalze wurden mit Soda oder besser Pottasche von Blei befreit und das Kalisalz fraktioniert krystallisiert, wobei zuerst das Salz der Paraphenolsulfosäure auskrystallisierte. Bei der beschriebenen Handhabung des Prozesses tritt dieselbe nur in geringerer Menge auf und stellt die zweite Fraktion nach zweimaligem Rekrystallisieren aus Wasser reines orthophenolsulfosaures Salz dar, rein weisse, an der Luft verwitternde Nadeln, die sich bei der Prüfung unter dem Mikroskop als völlig einheitlich erwiesen. Im Handel kommt unter dem Namen „Aseptol“ eine $33^1/_3$ %ige Lösung von Orthophenolsulfosäure vor, die nach dem Ausäthern von stets vorhandenem Phenol gleichfalls brauchbar ist, falls sie nicht Blei enthält, wie eine untersuchte Probe.

Metaphenolsulfosäure wurde aus Metanilsäure erhalten. 82 g der letzteren wurden in 500 ccm Wasser unter Zusatz von 75 g

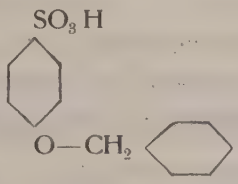
Salzsäure gelöst, und die gekühlte Lösung unter Rühren mit einer Auflösung von 38 g Natriumnitrit in 250 ccm Wasser diazotiert. Hierauf wurde bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf 60—70° erhitzt, ins Natriumsalz verwandelt und dieses auskrystallisieren lassen.

Paraphenolsulfosäure wird auf dieselbe Art wie die Orthosäure erhalten; sie entsteht vorherrschend, wenn man ein Gemisch von Phenol und Schwefelsäure ungefähr 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Glatt kann man sie durch Eintragen von Salol (Salicylsäurephenyläther) in konz. Schwefelsäure und kurzes Erhitzen erhalten:



Man giesst in Wasser, sodass die Salicylsäure ausfällt und hat nun im Filtrat Paraphenolsulfosäure ohne Isomere; man trennt durch das Bleisalz von der Schwefelsäure, verwandelt ins Kalisalz, dessen Einheitlichkeit man unter dem Mikroskop leicht erkennt.

Gelegentlich eines Vorversuches wurde der Benzyläther der Phenolparasulfosäure dargestellt,



dessen Eigenschaften hier kurz erwähnt seien. Erhitzt man aequimolekulare Mengen Paraphenolsulfosäure, Benzylchlorid und Natronlauge in alkoholischer oder auch wässeriger Lösung, so erhält man nach dem Erkalten schön fettglänzende, weisse Blättchen, die sich aus Wasser umkrystallisieren lassen. Sie stellen

das Natriumsalz des obengenannten Äthers dar, wie die Analyse zeigte:

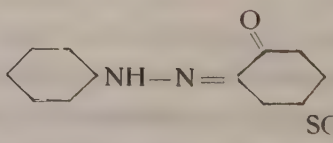
I 0,1128 g Substanz ergaben 0,2268 g CO_2 und 0,0411 g H_2O
II 0,1380 „ „ „ 0,2763 „ CO_2 „ 0,0486 „ H_2O

	Gef.		Ber. f. $C_{13}H_{11}O_4SNa$
	I	II	
C	54,79 %	54,60 %	54,54 %
H	4,03 %	3,91 %	3,85 %

In reinem Wasser ist das Natriumsalz ziemlich, besonders in der Hitze, löslich, wird aber schon durch sehr geringe Mengen von Salzen leicht ausgeschieden. Auf Zusatz von Schwefelsäure fällt die freie Sulfosäure aus, die sich äusserlich durch nichts vom Salz unterscheidet.

Vergleichsweise wurde auch das Verhalten von Paraphenolsulfosäure zu Diazobenzol studiert. Dabei ergab sich, dass in ätzalkalischer Lösung die Kombination nicht oder sehr schlecht vor sich geht, vielmehr arbeitet man mit Vorteil in Sodalösung und hält Lösung der zweiten Komponente ziemlich konzentriert. So wurden z. B. 5 g Anilin in 15 g konz. Salzsäure und 50 ccm Wasser gelöst, auf 0° gekühlt und mit einer gleichfalls kalten Lösung von 5 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser diazotiert; das Ganze wurde dann in eine konzentrierte Lösung von 12 g paraphenolsulfosaurem Natrium und 8 g Soda bei Zimmertemparatur einlaufen gelassen. Man erhält so eine dunkelrote Lösung, die durch Ansäuern in Grün umschlägt und beim Erkalten die freie

Anilinazoparaphenolsulfosäure



in Form olivgrüner Krystalle liefert, die aus Wasser oder Alkohol leicht umzukrystallisieren sind.

Die Analyse ergab:

0,1874 g Substanz lieferten 0,5353 g CO_2 und 0,0639 g H_2O

	Gef.	Ber. f. $C_{12}H_{10}O_4N_2S$
C . . .	51,70 %	51,8 %
H . . .	3,79 %	3,6 %

Die Säure löst sich in Wasser mit brauner Farbe, auf Zusatz von Ammoniak oder Alkalien tritt Rotfärbung ein. Das Barytsalz ist leicht löslich. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine gelbbraune Lösung, bei Wasserzusatz findet Umschlag in dunkelgrün und nach dem Erkalten Krystallisation statt.

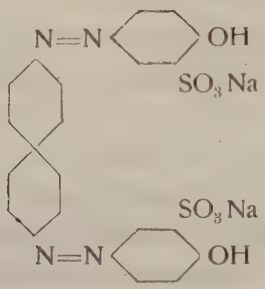
Die oben gemachten Erfahrungen liessen sich ganz auf Benzidin übertragen. Ätzalkalische Lösung bei der Kombination erwies sich als vollkommen unbrauchbar, da die Azoverbindungen beim späteren Anwärmen darin unter Stickstoffentwicklung verharzen; auch essigsaure Lösung ist unzweckmässig. Dagegen empfiehlt es sich, einen Überschuss von Phenolsulfosäure (ca. 50 %) in möglichst konzentrierter Lösung anzuwenden.

Nach verschiedenen Vorversuchen erwies sich folgendes Verfahren als bestes:

18,4 g Benzidinbase werden in 300 ccm Wasser und 50 g konz. Salzsäure durch Erhitzen gelöst und langsam auf 30° erkalten lassen. Dann giesst man in einen Stutzen, der in Eis steht und in welchem ein Rührer läuft. Sind 0° erreicht, so lässt man 15 g Nitrit, in 150 g Eiswasser gelöst, eintropfen und sorgt durch Eintragen von Eisstücken, dass die Temperatur nicht über 4° steigt. Ist die Diazotierung beendet, so lässt man das filtrierte Tetrazodiphenyl in eine Lösung einfliessen, die 60 g phenolsulfosaures Natrium (ohne Krystallwasser) und 30 g Natriumkarbonat in 300 ccm Wasser enthält. Unter kräftigem Rühren hält man die Temperatur auf 15°, lässt einige Tage dabei, geht dann bis 30° und kocht im Laufe des folgenden

Tages auf. Auf diese Weise ist man sicher, einen Farbstoff zu erhalten, der frei von Zwischenprodukten ist und nach dem Erkalten auskrystallisiert.

Benzidindisazoorthophenolsulfosäure

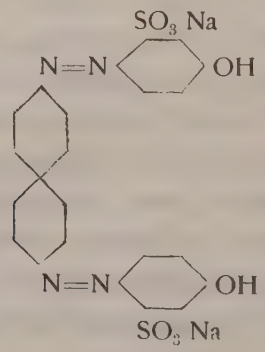


stellt als Natriumsalz ein rotbraunes, krystallinisches Pulver dar, das in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Die Farbe der wässrigen Lösung ist braun und wird auf Zusatz von Ätzalkali dunkelrot, Säuren sind ohne Einfluss. Die Analyse der aus Alkohol umkrystallisierten Substanz ergab:

I 0,2333 g Substanz lieferten 0,0540 g Na_2SO_4
II 0,1998 „ „ „ 0,1588 „ $BaSO_4$

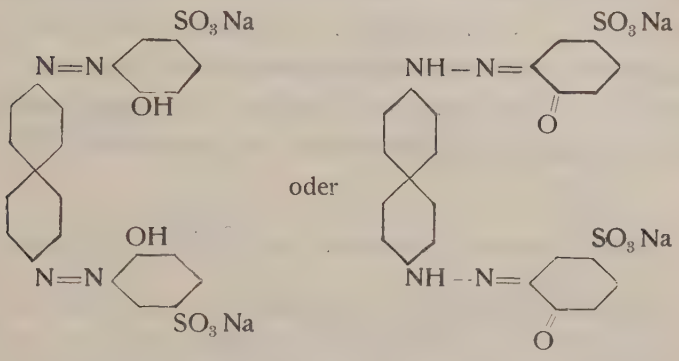
Na	Gef. 7,84%	Ber.	7,70%
S	„ 10,89%	„	10,71%

Benzidindisazometaphenolsulfosaures Natrium



ist ein feurigrotes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol, auf Zusatz von Salzsäure färbt sich die wässrige Lösung grünschwarz und nimmt Syrupkonsistenz an.

Benzidindisazoparaphenolsulfosaures Natrium.



ein in Wasser ziemlich schwer lösliches, braunes Pulver, das sehr träge daraus krystallisiert.

0,2374 g Substanz ergaben 0,1967 g $BaSO_4$

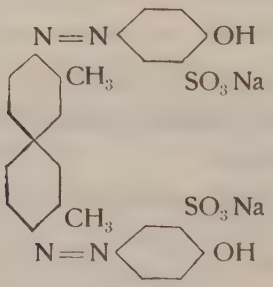
	Gef.	Ber. f. $C_{24}H_{16}O_8N_4S_2Na_2$
S . . .	11,04 %	. . . 10,71 %

Alle drei genannten Körper fixieren sich im Salzbade ziemlich leicht auf die Pflanzenfaser, zeigen aber noch geringeres Färbevermögen als die ohnehin schon recht schwach färbenden, von Sulfogruppen freien Benzidindisazophenole. Beim Waschen mit Seife tritt augenblicklich Farbenumschlag zu Rot ein, beim Auswaschen erscheint jedoch wieder die ursprüngliche unscheinbare Färbung. Mit konz. Schwefelsäure zeigen die Farbstoffe in Substanz folgende Farbenreaktionen:

Benzidin +	ortho	meta	para	Phenolsulfosäure
konz. H_2SO_4	fuchsinrote	blaue	rotviolette	Lösung
Verd. m. Wasser	braungelbe Lösung	schmutzig-braune Fällung	hellgelbe	Lösung

Tetrazoditolyl kombiniert sich ebenfalls mit Phenolsulfosäuren, wenn auch recht langsam, und manchmal tritt beim Anwärmen der wochenlang kühl gehaltenen Farbstofflösung Verharzung und Stickstoffentwicklung ein, ohne dass ein nachweisbarer Grund vorhanden wäre. Bedingung ist jedenfalls kohlensaure Lösung, hohe Konzentration der zweiten Komponente und möglichst lange Einwirkungsdauer, während der man nach Tunlichkeit rührt. Das Anwärmen geschieht am besten innerhalb mehrerer Tage auf Wasserbadwärme. So erhält man z. B.

Tolidindisazoorthophenolsulfosaures Natrium

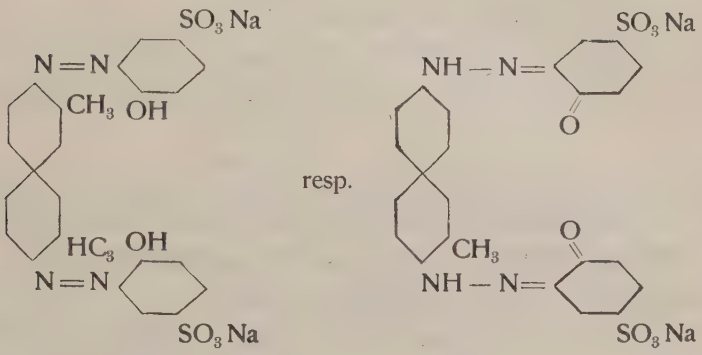


als rotbraunes, krystallisiertes Pulver, das sich in Wasser mit gleicher Farbe, besser in verd. Natronlauge mit tiefroter Farbe löst. Aus letzterer Lösung wird es durch Einleiten von Kohlensäure teilweise ausgefällt. So wurde es rein erhalten und gab bei der Analyse:

0,2204 g Substanz lieferten 0,1624 g $BaSO_4$

	Gef.	Ber.
S . . .	10,12%	. . . 10,23%

Tolidindisazoparaphenolsulfosaures Natrium.



Beide Körper verhalten sich ganz wie die entsprechenden Benzidinderivate; sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die beim Verdünnen in eine schmutziggelbe Lösung übergeht.

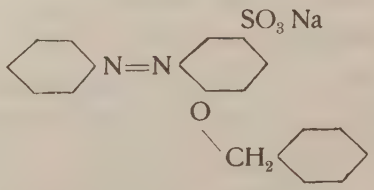
Benzylierung der Benzidindisazophenolsulfosäuren

Ehe die Benzylierung dieser Farbstoffe in Angriff genommen wurde, wurde das Verfahren zunächst versuchsweise bei der

Anilinazoparaphenolsulfosäure

studiert, deren Benzylierung schon im D. R. P. 44209 angedeutet ist. 30 g derselben wurden in 150 ccm Alkohol unter Zusatz von 4 g Ätznatron gelöst und nach weiterer Zugabe von 13 g Benzylchlorid 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten erstarrte das Ganze zu einem gelben Krystallbrei. Derselbe liess sich leicht aus Wasser oder Alkohol umkrystallisieren und stellt das ziemlich hygroskopische Natriumsalz des

Anilinazoparaphenolsulfosäurebenzyläthers



dar, wie die Analyse der bei 150° getrockneten Substanz ergab:

0,1522 g Substanz — 0,3245 g CO_2 und 0,0553 g H_2O

0,1115 „ „ — 0,0652 „ $BaSO_4$

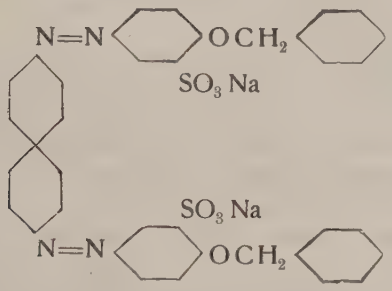
	Gef.	Ber. f. $C_{19}H_{15}O_4N_2SNa$
C . . .	58,13%	58,46%
H . . .	4,03%	3,85%
S . . .	8,03%	8,20%

Das Natriumsalz löst sich sehr leicht mit gelbbrauner Farbe und krystallisiert in schön orangegelben Nadeln. Die wässrige Lösung wird durch sehr geringe Mengen von Alkali ausgesalzen. Blei und Barytsalz sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich, die freie Säure fällt auf Zusatz von Natronlauge als leicht umkrystallisierbarer, hellgelber Niederschlag aus. Das Natriumsalz löst sich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe, bei Wasserzusatz tritt anfangs keine Veränderung ein, beim Erkalten scheidet sich die Sulfosäure krystallinisch ab. Das Färbevermögen ist fast null, wie ja auch die Eigenfarbe schwach ist.

In ähnlicher Weise wurde die Benzylierung der Benzidinabkömmlinge durchgeführt, indem 30 g des betreffenden Körpers mit 13 g Benzylchlorid unter Anwendung einer alkoholischen Natronlauge (4 g Ätznatron in 200 ccm Alkohol + 100 ccm Wasser) ungefähr 4 Stunden am Wasserbad unter Rückflusskühlung erhitzt wurden. Nach dem Erkalten resultierte eine bedeutend hellere Paste, die abgenutscht und zuerst mit Wasserdampf be-

handelt wurde. Dann wurde das Kochsalz durch mehrmaliges Behandeln mit kaltem Wasser entfernt und schliesslich von unfertigen Produkten durch mehrstündiges Extrahieren mit Alkohol im Soxhlet'schen Apparat befreit. Durch Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol konnten sie rein erhalten werden z. B.

Benzidindisazoorthophenolsulfosäuredibenzyläther



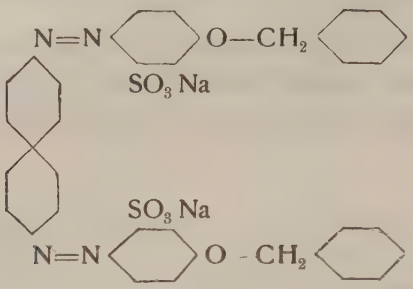
Das Natriumsalz ist ein braunes, in Wasser leicht lösliches Pulver; diese Lösung wird auf Zusatz von wenig Alkali gelatineartig gefällt, da alle solche Benzyläther in alkalischen Lösungen so gut wie unlöslich sind. Säuren ändern die Farbe der wässrigen Lösung nur wenig, das Bariumsalz ist sehr schwer löslich. Das Natriumsalz löst sich in absolutem Alkohol ebenfalls wenig.

Die Analyse ergab:

0,2015 g Substanz lieferten 0,4312 g CO_2 und 0,0693 g H_2O

	Gef.	Ber. f. $C_{38}H_{28}N_4S_2Na_2$
C . . .	58,36%	58,61%
H . . .	3,82%	3,60%

Benzidindisazometaphenolsulfosäuredibenzyläther

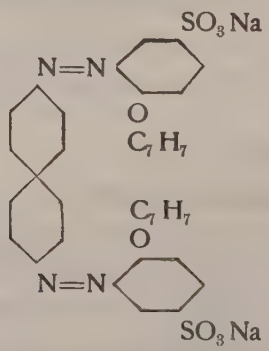


stellt als Natriumsalz ein orangegelbes Pulver dar, das sich in heissem Wasser mit rotbrauner, schwacher Farbe löst. Alkali bewirkt in geringsten Mengen schon Aussalzung, während Ansäuren Farbenumschlag zu Blau hervorruft.

0,2034 g Substanz ergaben 0,4354 g CO_2 und 0,0675 g H_2O

	Gef.	Ber. $C_{38}H_{28}O_8S_2N_4Na_2$
C . . .	58,32%	58,61%
H . . .	3,68%	3,60%

Benzidindisazoparaphenolsulfosäurebenzyläther.



Das Natriumsalz, ein gelbbraunes Pulver, löst sich mit gleicher, unscheinbarer Farbe in Wasser und verhält sich auch sonst wie

die Orthoverbindung. Das Kalksalz ist schwer löslich; seine Analyse ergab:

0,2243g Substanz — 0,0159g CaO

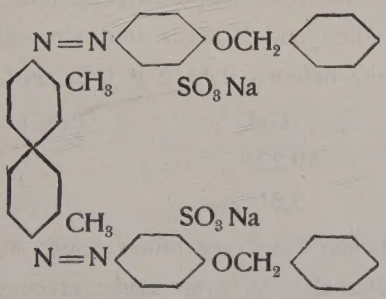
	Gef.	Ber.
Ca	5,07%	5,20%

Alle drei Benzidindisazophenolsulfosäurebenzyläther ziehen auf Baumwolle im Salzbade nur recht schwach, gleichfalls auf gebeizter. Es scheint somit durch das Benzylieren das Färbevermögen stark einzubüssen, wie ja auch die Eigenfarbe der Äther bedeutend heller ist, als die der ursprünglichen Azokörper. Die Bäder werden schlecht ausgenommen, die erhaltenen Farbtöne sind missfarbig, kakhiähnlich und seifenunecht. Gegen konz. Schwefelsäure verhalten sie sich folgendermassen:

	ortho	meta	para
Konz. H_2SO_4	rotviolette	blaue	fuchsinrote Lösung
Eingiessen	hellgelbe	braune	braungelbe Lösung
in Wasser	Lösung	Flocken	

Durch Benzylieren von Tolidindisazophenolsulfosäuren wurden ebenfalls nur schwach färbende Verbindungen erhalten.

Tolidindisazoorthophenolsulfosäuredibenzyläther



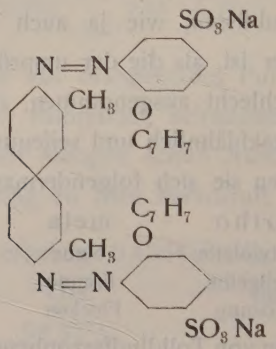
stellt als Natriumsalz ein schön bordeauxrotes Pulver dar, das sich in heissem Wasser nur mit schwacher, weinroter Farbe löst. Säuren verursachen darin nur geringe Dunkelfärbung, Alkali dagegen schleimige Fällung. Die Analyse ergab:

0,2348 g Substanz lieferten 0,5118 g CO_2 und 0,0876 g H_2O

	Gef.	Ber. f. $C_{40}H_{32}O_8S_2Na_2$
C . . .	59,46 %	59,51 %
H . . .	4,14 %	3,97 %

Das Natriumsalz des

Tolidindisazoparaphenolsulfosäurebenzyläthers



ist eine feurigrote Substanz, die sich in Wasser und Alkohol schwer löst. Die wässrige Lösung ist schwach orangerot. Alkali bewirkt die schon mehrfach konstatierte Gelatinierung, Ammoniak dagegen nicht. Blei- und Kalksalz sind sehr schwer löslich.

0,2041 g Substanz lieferten 0,4442 g CO_2 und 0,0720 g H_2O

	Gef.	Ber. f. $C_{40}H_{32}O_8N_2Na_2$
C . . .	59,22 %	59,51 %
H . . .	3,81 %	3,97 %

Der pflanzlichen Faser gegenüber zeigen auch diese Körper wenig Verwandtschaft. $^1/_2$ %ige Bäder erzeugen nur schwache Nuancen und auch stärkere Anfärbungen sind recht licht und unscheinbar. Somit scheint auch hier die Ätherifizierung den an und für sich äusserst geringen Farbstoffcharakter von Diphenyldisazophenolsulfosäuren nachteilig zu beeinflussen.